

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JCE79 U.S. PRO
09/911489
07/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月 6日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-061422

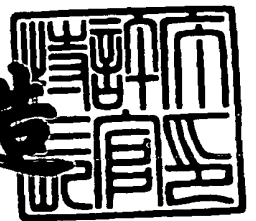
出 願 人
Applicant(s):

株式会社豊田中央研究所

2001年 6月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057305

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011914

【提出日】 平成13年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 53/92

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
 会社豊田中央研究所内

 【氏名】 森川 彰

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
 会社豊田中央研究所内

 【氏名】 畑中 美穂

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式
 会社豊田中央研究所内

 【氏名】 須田 明彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000003609

 【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

 【代表者】 高橋 理一

【代理人】

 【識別番号】 100081776

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大川 宏

 【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 担体基材の表面に形成された担体層と、該担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、

該担体層には、少なくとも 2 種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも 2 種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が 30nm 以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子とゼオライト粒子とを含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 前記微細粒子は Al, Si 及び Ti から選ばれる少なくとも一種の酸化物と、Ce 及び Pr から選ばれる少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 前記微細粒子は La, Nd, Mg 及び Ca から選ばれる少なくとも一種の酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 前記微細粒子は表面と内部とで前記少なくとも 2 種の金属の分布が異なることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 担体基材の表面に形成された担体層と、該担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、

該担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、該下層の表面に形成された少なくとも 2 種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも 2 種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が 30nm 以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 前記微細粒子は Al, Si 及び Ti から選ばれる少なくとも一種の酸化物と、Ce 及び Pr から選ばれる少なくとも一種の酸化物とを含むことを特徴とする請求項 5 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 前記微細粒子は La, Nd, Mg 及び Ca から選ばれる少なくとも一種の酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項 6 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 8】 前記微細粒子は表面と内部とで前記少なくとも 2 種の金属の分布が異なることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の排ガス浄化用触

媒。

【請求項 9】 前記触媒金属は前記凝集体粒子に担持されていることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 10】 前記凝集体粒子は、大気中にて 700℃で 5 時間の焼成後にも酸化物の結晶子径が 10nm 以下である特性を有することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 11】 複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の該酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、該沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後アルカリ溶液と残りの該酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することで前記凝集体粒子を製造することを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車の排ガスを浄化するに最適な排ガス浄化用触媒と、その製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中の CO 及び HC の酸化と NO_x の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に γ -Al₂O₃ からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

【 0 0 0 3 】

排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂ などが用いられることが多い。また酸素吸蔵放出能 (以下 OSC と称する) をもつ CeO₂ を併用することで

、排ガスの雰囲気変動を緩和することも行われている。さらに、 CeO_2 を ZrO_2 との複合酸化物とすることで、 CeO_2 の酸素吸蔵放出能及び耐熱性が一層向上できることも知られている。

【 0 0 0 4 】

ところで近年の排ガス規制の強化により、エンジン始動からごく短い時間にも排ガスを浄化する必要性がきわめて高くなっている。そのためには、より低温で触媒を活性化し、排出規制成分を浄化しなければならない。中でもPtを CeO_2 に担持した触媒は、低温からCOを浄化する性能に長けている。このような触媒を用いれば、COが低温で着火されることによってPtのCO吸着被毒が緩和され、HCの着火性が向上する。また、これによって触媒表面の暖機が促進されるため、低温域からHCを浄化することができる。さらに、この触媒では、水性ガスシフト反応によって低温域で H_2 が生成されるため、その H_2 と NO_x との反応により低温域から NO_x を還元浄化することができる。

【 0 0 0 5 】

しかし従来の CeO_2 にPtなどを担持した触媒においては、実際の排ガス中における耐久性に乏しく、熱によって CeO_2 がシンタリングしてしまい実用的ではない。実際の排ガス中で使用するためには、 CeO_2 の性質を失うことなく耐熱性を向上させる必要がある。また CeO_2 のシンタリングに伴ってPtに粒成長が生じ、活性が低下する場合があるため、担体上のPtの安定化が求められている。

【 0 0 0 6 】

また担体に CeO_2 を含む三元触媒でも、高温にさらされると CeO_2 によって発現されるOSCが低下する。これは CeO_2 の凝集及びそれに担持されている貴金属の凝集と、貴金属の酸化、Rhの担体への固溶などによっておこる。そしてOSCが低い（ CeO_2 量が少ない）触媒においては、貴金属が変動する雰囲気にとさらされやすく、貴金属の劣化（凝集や固溶）がさらに促進されてしまう。

【 0 0 0 7 】

そこで特開平4-4043号公報には、 Al_2O_3 、 CeO_2 及び ZrO_2 の各酸化物前駆体を共沈殿させて形成された複合酸化物担体の開示がある。また、特開平7-300315号公報には、帯電粒子（ Al_2O_3 ）を加えることによってCe及びZrイオンを沈殿させて

形成された酸化物担体の開示がある。しかし、これらに開示された複合酸化物では、各構成元素の分散性は触媒の OSC や浄化率を改善するほどには向上しなかった。

【0008】

また Rh は還元活性に優れているため、酸化活性の高い Pt と共に排ガス浄化用触媒には必須の触媒金属である。しかし上記したような複合酸化物担体に Pt と Rh を担持した触媒では、Pt の粒成長は抑制されるものの、高温酸化雰囲気において Rh と CeO_2 との固相反応が生じて Rh が失活するという不具合は依然として残っている。

【0009】

一方、特許第 2893648 号には、共沈法によって製造されたアルミナとランタニドオキシドの混合物であり、かつ細孔の 20~30% が 400 Å 以下である多孔性微粒子を含む担体を用いた触媒が報告されている。この多孔性微粒子は耐熱性に優れているので、貴金属の粒成長を抑制することができ、Rh との固相反応も生じない。しかし単なる共沈法では、さらに CeO_2 及び／又は ZrO_2 を加えた複合酸化物を製造しようとする、ランタナが CeO_2 及び／又は ZrO_2 にも固溶するため OSC が低下するという問題がある。

【0010】

また、ゼオライトは HC 吸着能を有している。そこで担体にゼオライトを用いることによって低温域では HC を吸着して排出を抑制し、触媒金属が活性温度以上となった高温域でゼオライトから放出された HC を酸化することで、低温から高温まで HC の浄化率が向上することが知られている。したがってゼオライトと CeO_2 などを併用した担体を用いれば、HC 吸着能に加えて OSC も発現されるため、雰囲気変動の調整によって HC の浄化率がさらに向上することが期待される。

【0011】

しかしながら CeO_2 などを含む担体では、触媒金属と CeO_2 との間で上記したような不具合が生じるため、必ずしも HC の浄化率が向上するとは限らない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 CeO_2 などを含む担体を用いるとともに、高温雰囲気における触媒金属の粒成長を抑制することを主たる目的とする。また本発明のもう一つの目的は、 CeO_2 などの OSC を最大限に発現させるとともに、触媒金属に対する不具合を抑制し、低温域から高い活性を有する排ガス浄化用触媒とすることにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材の表面に形成された担体層と、担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、担体層には、少なくとも 2 種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも 2 種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が 30nm 以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子とゼオライト粒子とを含むことにある。

【 0 0 1 4 】

また本発明のもう一つの排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材の表面に形成された担体層と、担体層に担持された触媒金属とよりなる排ガス浄化用触媒において、担体層は、ゼオライト粒子を含む下層と、下層の表面に形成された少なくとも 2 種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも 2 種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が 30nm 以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことにある。

【 0 0 1 5 】

上記排ガス浄化用触媒において、微細粒子は Al, Si 及び Ti から選ばれる少なくとも一種の酸化物と、Ce 及び Pr から選ばれる少なくとも一種の酸化物とを含むことが望ましく、La, Nd, Mg 及び Ca から選ばれる少なくとも一種の酸化物をさらに含むことが望ましい。

【 0 0 1 6 】

また微細粒子は、表面と内部とで少なくとも 2 種の金属の分布が異なることも好ましい。さらに触媒金属は凝集体粒子に担持されていることが好ましく、凝集体粒子は、大気中にて 700℃ で 5 時間の焼成後にも酸化物の結晶子径が 10nm 以下である特性を有することが望ましい。

【0017】

そして上記排ガス浄化用触媒を製造する本発明の製造方法の特徴は、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後アルカリ溶液と残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することで凝集体粒子を製造することにある。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒では、少なくとも2種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも2種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が30nm以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子とゼオライト粒子とを含む担体を用いている。この凝集体粒子は平均直径が30nm以下の微細粒子が凝集してなるので、A相の粒子がB相の粒子間に介在しており、A相及びB相それぞれの粒成長が抑制される。また表面の安定性も向上する。したがってこの凝集体粒子を担体として用いた触媒では、高温雰囲気における触媒金属の粒成長が抑制され高い耐熱性を有している。なお凝集体粒子中の微細粒子の平均直径が30nmを超えると、比表面積が低下するとともに触媒金属の分散性が低下し、触媒の活性が低下するので好ましくない。

【0019】

そして凝集体粒子とゼオライト粒子とを含むことで、触媒金属が活性温度に達しない低温域ではHCがゼオライトに吸着保持され、高温となってゼオライトから放出されたHCは十分に活性化している触媒金属によって酸化浄化される。したがって低温域からHCの排出を抑制することができる。また上記したように触媒金属は粒成長が抑制されているので、高温耐久後も高いHC浄化率が発現される。

【0020】

凝集体粒子を構成する微細粒子は、均一な組成とすることもできるが、表面と内部とで少なくとも2種の金属の分布が異なることが望ましい。例えばAl、Si及びTiから選ばれる少なくとも一種の酸化物からなるA相と、Ce及びPrから選ばれ

る少なくとも一種の酸化物からなるB相とを含む粒子とし、その粒子の表面にA相を多く含む構成とすることが好ましい。この場合には、例えばRhを担持してもRhは主としてA相に担持されるので、Rhと担体との固相反応が抑制され活性の低下を最小限にとどめることができる。また粒子の表面にB相を多く含む構成とすれば、例えばPtとCeO₂との接触界面が増加し、OSCが向上するとともにCOをより低温域から浄化することが可能となる。

【0021】

微細粒子は、La, Nd, Mg及びCaから選ばれる少なくとも一種の酸化物からなるC相をさらに含むことが望ましい。このようなC相を含むことでA相の耐熱性がさらに向上する。

【0022】

A相とB相の比率は特に制限されないが、酸化物のモル比でA相：B相＝0.05：1～1：1の範囲が望ましい。A相がこの範囲より少ないとRhなどとの固相反応が生じやすくなり高温耐久後の活性が低下する。またB相がこの範囲より少ないとOSCが低下するとともに低温域におけるCOの浄化率が低下する。またC相は、酸化物のモル比でA相：C相＝1：0.005～1：0.05の範囲が望ましい。C相がこの範囲より少ないと耐熱性が低下し、C相がこの範囲より多くなるとA相又はB相が相対的に減少することにより活性が低下するようになる。

【0023】

また本発明の排ガス浄化用触媒のもう一つの特徴は、ゼオライト粒子を含む下層と、下層の表面に形成された少なくとも2種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも2種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が30nm以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子を含む上層との少なくとも二層構造をなすことにある。このような構成とすることで、下層に吸着された後放出されたHCは必ず上層を通過するので、触媒金属とHCとの接触確率が高まりHCの浄化率が向上する。また上層にCeO₂などのOSCをもつ微細な酸化物が存在しているので、広い温度範囲にわたって雰囲気調整を行うことが可能となり、HCの酸化に好適なタイミングでHCを脱離・浄化することができるため、低温活性が一層向上する。

【0024】

この触媒の場合にも、微細粒子は均一な組成とすることもできるが、表面と内部とで少なくとも2種の金属の分布が異なることが望ましい。例えばAl, Si及びTiから選ばれる少なくとも一種の酸化物からなるA相と、Ce及びPrから選ばれる少なくとも一種の酸化物からなるB相とを含む粒子とし、その表面にB相を多く含む構成とすることが好ましい。これにより表面におけるOSCが高くなり、上記作用効果が最大に発現される。またLa, Nd, Mg及びCaから選ばれる少なくとも一種の酸化物からなるC相をさらに含むことで、耐熱性が向上することも前述したとおりである。A相、B相及びC相の構成も、前述の触媒と同様とすることが望ましい。

【0025】

このように下層と上層とからなる担体層をもつ本発明の触媒においては、下層と上層とで異種の触媒金属を担持することも好ましい。このようにすれば、触媒金属どうしの固相反応を抑制することが可能となり、活性低下をさらに抑制することができる。この場合には、上層の凝集体粒子にはPtを担持することが望ましい。これにより低温からCOを浄化することが可能となる。

【0026】

触媒金属としては、Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cu及びAuから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。その担持量は、触媒1リットル当たり0.1～20gとすることができる。触媒金属の担持量がこの範囲より少ないと活性が低く、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストが上昇する。

【0027】

なお凝集体粒子は、大気中にて700℃で5時間の焼成後にも酸化物の結晶子径が10nm以下である特性を有することが望ましい。これにより高温耐久後にも一層高い活性が発現される。

【0028】

本発明にいう凝集体粒子は、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、酸塩の全量を中和可能なアルカリ溶液と逐次混合することで酸塩の溶液から沈殿物を逐次生成し、沈殿物を焼成することで製造することができる。この製造方法の場合には、沈殿物を逐次生成した後、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態

または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行うことが望ましい。

【0029】

また、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、それらの沈殿を混合した沈殿物を焼成することで製造することもできる。

【0030】

さらに、複数の金属の酸塩の溶液をそれぞれ用意し、そのうち少なくとも一種の酸塩の溶液とアルカリ溶液とを混合して沈殿を形成し、沈殿の少なくとも一つを水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で熟成処理を行い、その後アルカリ溶液と残りの酸塩の溶液を加えてさらに沈殿を形成し、次いで得られた沈殿物を焼成することで製造することもできる。この製造方法によれば、表面と内部とで少なくとも2種の金属の分布が異なる粒子からなり、かつ粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の凝集体粒子を容易かつ確実に製造することができる。

【0031】

酸塩としては必要とされる水又はアルコールへの溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。アルカリ溶液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ溶液のpHは8以上であることがより好ましい。

【0032】

沈殿の析出方法には、様々な調節方法があり、アンモニア水などを瞬時に添加し強撹拌する方法や、過酸化水素などを加えることで酸化物前駆体の沈殿し始めるpHを調節した後、アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。またアンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させる方法や、pHをモニターしながら段階的に中和する又は所定のpH

に保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

【0033】

沈殿を生成する過程において、常に1000/秒以上のせん断速度で攪拌することが望ましい。これにより生成する酸化物前駆体の粒径を微細化することができ、凝集体粒子の粒径をより小さくすることができる。なお酸化物前駆体の粒径は3 μm 以下とすることが望ましい。粒径がこれより大きくなると、生成する凝集体粒子の粒径が大きくなりすぎて比表面積の低下により活性が低下してしまう。

【0034】

また酸塩の溶液を添加するには、酸塩の溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすることができ、30nm以下の複合酸化物又は酸化物固溶体の微粒子が凝集した凝集体粒子を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

【0035】

そして、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で沈殿物を加温する熟成工程を行うことがさらに望ましい。これにより、メカニズムは不明であるが、細孔が制御された凝集体粒子が得られる。

【0036】

熟成処理は、系内に水分が十分に存在している状態で沈殿を、沈殿を含む溶液ごとオートクレーブなどの耐圧、耐熱容器中で加熱して行い、その後溶媒を蒸発させ、焼成することで目的の粉末を得ることができる。あるいは熟成処理後に濾別された沈殿物を水蒸気の存在下で焼成してもよい。この場合は、飽和水蒸気雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0037】

上記した熟成工程を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この場合は、酸塩の全てを中和できる当量以上の塩基で中和することが望ましい。これにより酸化物前駆体がより均一に熟成され、細孔が効果的に形成されるとともに、固溶をさらに促進することも可能である。

【0038】

この熟成工程は、室温以上、好ましくは 100～200℃で、さらに好ましくは 100～150℃で行うことが望ましい。100℃未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また 200℃より高い温度では、10気圧以上に耐えうる合成装置が必要となり、設備コストが高くなるため触媒担体には適さない。

【0039】

得られた沈殿は、300～900℃で焼成されることが望ましい。焼成温度が 300℃未満であると、触媒として高温耐久試験を行った場合に触媒金属の粒成長が生じやすくなる。また焼成温度が 900℃を超えると、比表面積が著しく低下する場合があります好ましくない。

【0040】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0041】

(実施例1)

図1に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式的な拡大断面図を示す。この触媒は、コーゼライト製のハニカム基材1と、ハニカム基材1の表面に形成されたゼオライトからなる下層2と、下層2の表面に形成された $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 複合酸化物よりなる上層3とから構成され、上層2にPtとRhが担持されている。以下、この触媒の製造方法を説明して、構成の詳細な説明に代える。

【0042】

ZSM-5（モル比Si/Al=1900）100gと、ZSM-5に対して乾燥後の SiO_2 としての固形分で10重量%となる量のシリカゾルと、純水120gとを混合粉砕してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製モノリスハニカム基材1（400セル/インチ）を用意し、このスラリーを180g/Lコートして110℃で通風乾燥した後、600℃で1時間焼成して下層2を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【0043】

次に、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 モルと、硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと、30 重量% 過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解して溶液 A を調製した。また硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 モルを純水 250cm^3 に溶解して溶液 B を調製した。さらに NH_3 を全ての硝酸根を中和できる量の 1.2 倍モル含む水溶液を 500cm^3 調製し、これを中和溶液とした。

【 0 0 4 4 】

ビーカー中に中和溶液を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら溶液 A を加え、そのまま 1 時間攪拌後、溶液 B を加えてさらに 1 時間攪拌した。得られた酸化物前駆体を大気中にて 300°C で 3 時間乾燥し、さらに 500°C で 1 時間仮焼した。得られた粉末を大気中にて 600°C で 5 時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径 $D_{50} \approx 10\ \mu\text{m}$ に粉砕して凝集体粉末を得た。この凝集体粉末を FE-TEM で観察したところ、平均直径 7 nm の微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。また EPMA で分析したところ、内部に Al_2O_3 - CeO_2 複合酸化物が多く、表面に Al_2O_3 が多く存在していた。

【 0 0 4 5 】

この凝集体粉末 74 g と、活性アルミナ粉末 (比表面積 $190\text{m}^2/\text{g}$) 120 g、硝酸アルミニウム 6 水和物 20.8 g、ギーバーマイト 3.6 g、純水 190 g とを混合粉砕して、メジアン径 $D_{50} = 7\ \mu\text{m}$ のスラリーを調製した。このスラリーを、下層 2 が形成されたハニカム基材 1 の表面に 160g/L コートし、 110°C で通風乾燥した後、 600°C で 1 時間焼成して上層 3 を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【 0 0 4 6 】

その後、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いて Pt を 1.5g/L 担持し、硝酸ロジウム水溶液を用いて Rh を 0.3g/L 担持して本実施例の触媒を得た。

【 0 0 4 7 】

(実施例 2)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 モルと硝酸ランタン 9 水和物 0.006 モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液 B を用いたこと以外は、実施例 1 と同様である。

【 0 0 4 8 】

(実施例3)

硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸ランタン9水和物 0.006モルを純水 250cm³に溶解した溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸セリウム6水和物 1.0モルと30重量%過酸化水素水 (H₂O₂として 1.1モル含有) 31cm³を純水 1500cm³に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例1と同様である。

【0049】

(実施例4)

ビーカー中に実施例1と同様の溶液Aの硝酸根を中和できる量の 1.2倍モルの NH₃を含む中和溶液400cm³を入れ、メカニカルスターラ及びホモジナイザにて攪拌しながら実施例1と同様の溶液Aを加え、そのまま1時間攪拌後、得られた酸化物前駆体に対して 0.12MPa, 110℃で2時間水熱処理する熟成処理を行った。

【0050】

そこへ実施例1と同様の溶液Bの硝酸根を中和できる量の 1.2倍モルの NH₃を含むアンモニア水を加え、攪拌しながら実施例1と同様の溶液Bを添加して1時間攪拌した。得られた酸化物前駆体を大気中にて 300℃で3時間乾燥し、さらに 500℃で1時間仮焼した。得られた粉末を大気中にて 600℃で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径D50≒10μmに粉碎して凝集体粉末を得た。

【0051】

この凝集体粉末をFE-TEMで観察したところ、平均直径9nmの微細粒子が凝集した凝集体からなっていた。またEPMAで分析したところ、内部にAl₂O₃-CeO₂複合酸化物が多く、表面に Al₂O₃が多く存在した。

【0052】

上記の凝集体粉末を用い、実施例1と同様の下層2をもつハニカム基材1の表面に実施例1と同様にコートして上層3を形成した。

【0053】

(実施例5)

溶液Bを添加して1時間攪拌後、得られた酸化物前駆体に対して 0.12MPa, 110℃で2時間水熱処理する熟成処理を行ったこと以外は実施例4と同様である。

【0054】

(実施例6)

硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸ランタン9水和物 0.006モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液Bを用いたこと以外は、実施例4と同様である。

【0055】

(実施例7)

硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸ランタン9水和物 0.006モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液Aと、硝酸アルミニウム9水和物 0.2モルと硝酸セリウム6水和物 1.0モルと30重量%過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例4と同様である。

【0056】

(実施例8)

硝酸アルミニウム9水和物 0.1モルと硝酸セリウム6水和物 1.0モルと30重量%過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物 0.3モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様である。

【0057】

(実施例9)

硝酸アルミニウム9水和物 0.3モルと硝酸セリウム6水和物 1.0モルと30重量%過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物 0.1モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様である。

【0058】

(実施例10)

硝酸アルミニウム9水和物 0.5モルと硝酸セリウム6水和物 1.0モルと30重量%過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解した溶液Aを用い、硝酸アルミニウム9水和物 0.5モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液Bを用いたこと以外は実施例1と同様である。

【0059】

(実施例11)

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.4 モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと 30 重量 % 過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解した溶液 A を用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 1.0 モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様である。

【 0 0 6 0 】

(実施例 12)

硝酸アルミニウム 9 水和物 1.0 モルと硝酸セリウム 6 水和物 1.0 モルと 30 重量 % 過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 31cm^3 を純水 1500cm^3 に溶解した溶液 A を用い、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.4 モルを純水 250cm^3 に溶解した溶液 B を用いたこと以外は実施例 1 と同様である。

【 0 0 6 1 】

(実施例 13)

実施例 1 で調製したと同様の凝集体粉末 74 g と、活性アルミナ粉末 (比表面積 $190\text{m}^2/\text{g}$) 120 g、硝酸アルミニウム 6 水和物 20.8 g、ギーバーマイト 3.6 g、ZSM-5 (モル比 $\text{Si}/\text{Al}=1900$) 218 g、ZSM-5 に対して乾燥後の SiO_2 固形分が 10 重量 % となる量のシリカゾルと、純水 452 g とを混合粉碎して、メジアン径 $D_{50}=7\ \mu\text{m}$ のスラリーを調製した。そして実施例 1 と同様のハニカム基材 1 を用意し、このスラリーを 340g/L コートして 110°C で通風乾燥した後、 600°C で 1 時間焼成して担体層を形成した。必要に応じてコート過程は繰り返し行った。

【 0 0 6 2 】

この触媒では、下層 2 は形成されていない。

【 0 0 6 3 】

(比較例 1)

硝酸セリウム 6 水和物 0.25 モルと 30 重量 % 過酸化水素水 (H_2O_2 として 1.1 モル含有) 31cm^3 を純水 50000cm^3 に溶解した溶液のみを中和溶液に一度に添加したこと以外は実施例 1 と同様である。すなわち比較例 1 の触媒では、上層 3 に Al_2O_3 が含まれていない。

【 0 0 6 4 】

(比較例 2)

下層2を形成せず、ハニカム基材1の表面に直接上層3を形成したこと以外は実施例1と同様である。つまりこの触媒では、ゼオライトが含まれていない。

【0065】

＜試験・評価＞

それぞれの触媒をテストピースサイズ（ 35cm^3 ）に切り出し、表1に示すLean/Richモデルガスを交互に10秒間ずつ流しながら、 900°C で10時間保持する耐久試験を行った。総流量は $20\text{L}/\text{分}$ である。次いで耐久試験後の各触媒に表2に示すLean/Richモデルガスを交互に1秒間ずつ流しながら、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させ、その間の定常浄化性能をそれぞれ測定した。そして NO_x 、 CO 及び C_3H_8 の50%浄化温度を算出し、結果を表4に示す。また触媒の早期着火性能を比較するため、 500°C に加熱したLeanモデルガスを触媒に一気に流通させ、流通開始から1分間のHC平均排出量を測定し、結果を表3に示す。

【0066】

【表1】

	CO/H_2 (%)	CO_2 (%)	O_2 (%)	H_2O (%)	N_2
Rich	1	3	—	3	残部
Lean	1	3	4	3	残部

【0067】

【表2】

	C_3H_8 (%)	CO (%)	NO (ppm)	CO_2 (%)	O_2 (%)	H_2O (%)	N_2
Rich	0.1	3	0.16	3	0.325	3	残部
Lean	0.1	3	0.16	3	1.325	3	残部

【0068】

【表 3】

	上 層					下 層	50%浄化温度 (°C)			HC平均排出量 (ppm/秒)
	溶液A		溶液B		ZSM-5 混合					
	モル比	熟成	モル比	熟成						
実施例 1	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	—	ZSM-5	NO _x	CO	C ₃ H ₈	245
実施例 2	Al/Ce=0.2/1	—	Al/La=0.2/0.006	—	—	ZSM-5	220	224	229	234
実施例 3	Al/La=0.2/0.006	—	Al/Ce=0.2/1	—	—	ZSM-5	217	221	227	254
実施例 4	Al/Ce=0.2/1	有	Al =0.2	—	—	ZSM-5	222	225	231	238
実施例 5	Al/Ce=0.2/1	有	Al =0.2	有	—	ZSM-5	216	221	226	210
実施例 6	Al/Ce=0.2/1	有	Al/La=0.2/0.006	—	—	ZSM-5	205	210	215	220
実施例 7	Al/La=0.2/0.006	有	Al/Ce=0.2/1	—	—	ZSM-5	208	209	216	242
実施例 8	Al/Ce=0.1/1	—	Al =0.3	—	—	ZSM-5	219	223	227	262
実施例 9	Al/Ce=0.3/1	—	Al =0.1	—	—	ZSM-5	225	228	234	275
実施例10	Al/Ce=0.5/1	—	Al =0.5	—	—	ZSM-5	224	225	232	291
実施例11	Al/Ce=0.4/1	—	Al =1	—	—	ZSM-5	226	227	236	311
実施例12	Al/Ce= 1/1	—	Al =0.4	—	—	ZSM-5	227	230	239	308
実施例13	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	有	ZSM-5	226	229	236	258
比較例 1	Ce=0.25	—	—	—	—	ZSM-5	221	224	232	350
比較例 2	Al/Ce=0.2/1	—	Al =0.2	—	—	ZSM-5	230	232	240	300

【0069】

比較例2の触媒は比較例1の触媒より低温活性が高いことから、本発明の製造方法により調製された凝集体粉末からなる担体層をもつ触媒は、 CeO_2 のみからなる担体層をもつ触媒より浄化活性に優れている。またHC平均排出量も少ないことから、早期に活性化していることがわかる。しかしHC平均排出量は実施例に比べるとまだ多く、さらに低減する必要がある。

【0070】

そして実施例1と比較例2との比較より、ゼオライトからなる下層2を形成することによりHC平均排出量が大幅に向上していることがわかり、これは触媒が活性化温度まで上昇する間にHCが下層2に吸着されたためである。

【0071】

また実施例1と実施例13及び比較例2の比較から、ゼオライトは凝集体粉末と混合してもその効果が認められるものの、下層2とすることが好ましいことが明らかである。

【0072】

さらに実施例1, 4, 5あるいは実施例2, 6, 7の比較から、酸化物前駆体に熟成処理を加えることによって活性が向上していることがわかる。この理由は明らかではないが、熟成処理によって一次粒子の分布が均一になり、凝集による粒成長が抑制されて触媒金属との接触界面がより多く保持できるためと推察される。

【0073】

また実施例2, 3及び比較例1の比較より、沈殿を得る順序には最適な順序が存在する可能性があるが、いずれの順序で調製しても比較例1より高活性であることは明らかである。そして実施例2の触媒は実施例1より活性が向上しており、 La_2O_3 をさらに含むことが好ましいことも明らかである。

【0074】

なお、実施例1及び実施例8～12の比較より、凝集体粉末の金属の組成比には最適範囲があることもわかる。

【0075】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、排ガス中の有害成分を低温域から効率よく浄化することができる。そして本発明の製造方法によれば、このような特徴をもつ排ガス浄化用触媒を容易にかつ安定して製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の模式的拡大断面図である。

【符号の説明】

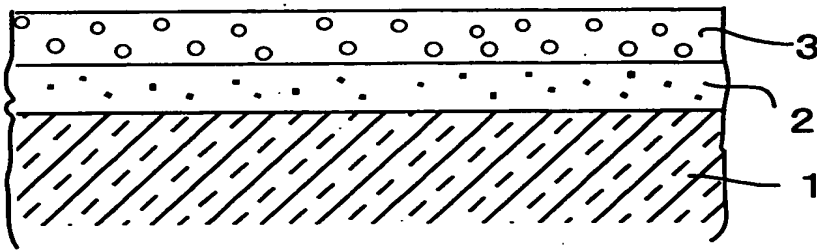
1 : ハニカム基材

2 : 下層

3 : 上層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CeO_2 などを含む担体を用いて、高温雰囲気における触媒金属の粒成長を抑制するとともに、低温活性を向上させる。

【解決手段】 担体層に、少なくとも2種の金属を含む複合酸化物及び／又は少なくとも2種の金属の酸化物固溶体からなる平均直径が30nm以下の微細粒子が凝集してなる凝集体粒子と、ゼオライト粒子とを含む。

凝集体粒子ではA相の粒子がB相の粒子間に介在しており、A相及びB相それぞれの粒成長が抑制されるため、触媒金属の粒成長も抑制される。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
氏 名 株式会社豊田中央研究所